

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①2 **Offenlegungsschrift**  
①1 **DE 3922496 A1**

②1 Aktenzeichen: P 39 22 496.1  
②2 Anmeldetag: 8. 7. 89  
②3 Offenlegungstag: 17. 1. 91

⑤1 Int. Cl. 5:  
**C08G 64/16**  
C 08 L 69/00  
D 01 F 6/84  
B 32 B 27/36  
// C08G 64/10  
(C08J 5/00,  
C08L 69/00)

DE 3922496 A1

⑦1 Anmelder:  
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑦2 Erfinder:  
Tacke, Peter, Dipl.-Chem. Dr., 4150 Krefeld, DE;  
Westeppe, Uwe, Dipl.-Chem. Dr., 4020 Mettmann,  
DE; Freitag, Dieter, Dipl.-Chem. Dr., 4150 Krefeld,  
DE; Weymans, Günther, Dr., 5090 Leverkusen, DE

⑤4 **Wärmeformbeständige permeable Copolycarbonate**

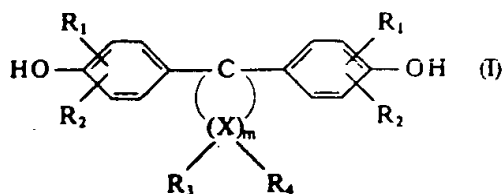
Co-Polycarbonate auf Basis von Phenolphthalein-artigen Bisphenolen und Bisphenolen mit speziellen cycloaliphatischen Seitengruppen sowie gegebenenfalls anderen Bisphenolen, bevorzugt Bisphenol-A, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und Formteile wie z. B. Folien, Fasern, Filamente und dreidimensionale Formteile, die diese Co-Polycarbonate enthalten. Die neuen Co-Polycarbonate zeichnen sich durch eine exzellente Wärmeformbeständigkeit aus und sind z. B. als Folien mit verbesserter Permeabilität einzusetzen.

DE 3922496 A1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Copolycarbonate auf Basis von

a) 5 bis 90 Gewichtsteilen, bevorzugt 10 bis 85 Gewichtsteilen, insbesondere 15 bis 30 Gewichtsteilen Bisphenol der Formel (I)



worin

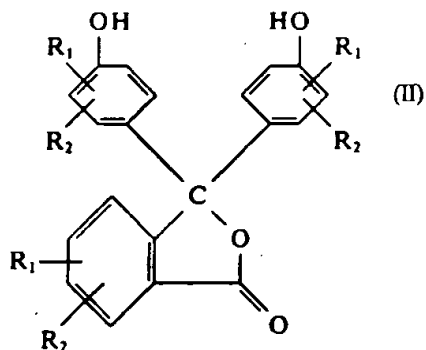
$R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom,  $C_1-C_8$ -Alkyl,  $C_3-C_6$ -Cycloalkyl,  $C_6-C_{10}$ -Aryl, bevorzugt Phenyl,  $C_7-C_{12}$ -Aralkyl, bevorzugt Phenyl- $C_1-C_4$ -Alkyl, insbesondere Benzyl, und  $C_1-C_7$ -Alkoxy, bevorzugt Methoxy,

$m$  eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5,

$R_3$  und  $R_4$  für jedes  $X$  individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1-C_6$ -Alkyl und  $X$  Kohlenstoff bedeuten,

mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom  $X$  wenigstens einer der Substituenten  $R_3$  oder  $R_4$ , bevorzugt beide gleichzeitig, Alkyl bedeuten und

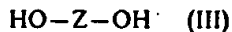
b) 1 bis 90 Gewichtsteilen, bevorzugt 5 bis 80 Gewichtsteilen, insbesondere 10 bis 50 Gewichtsteilen Bisphenol der Formel (II)



worin

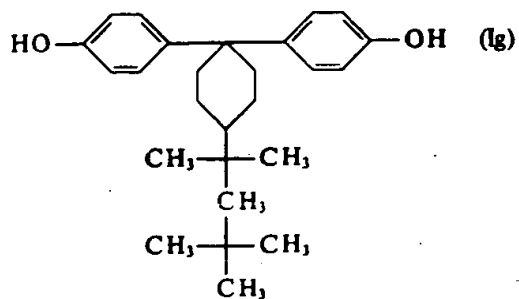
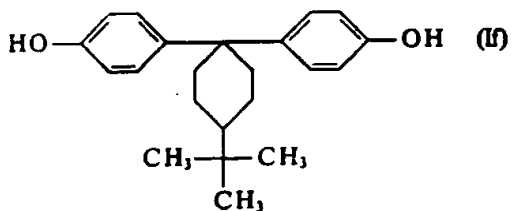
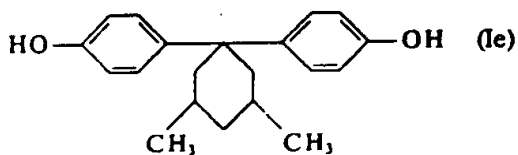
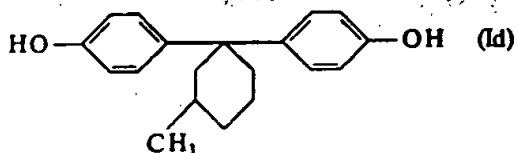
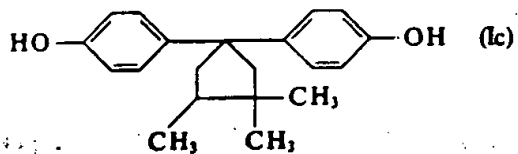
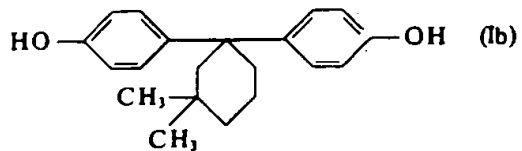
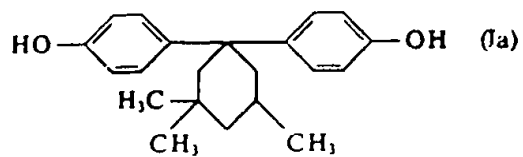
$R_1$  und  $R_2$  die gleiche Bedeutung wie in Formel (I) haben, bevorzugt für Wasserstoff stehen, und

c) 0 bis 30 Gewichtsteilen, bevorzugt 0 bis 25 Gewichtsteilen, insbesondere 0 bis 20 Gewichtsteilen anderer bekannter Bisphenole der allgemeinen Formel (III)

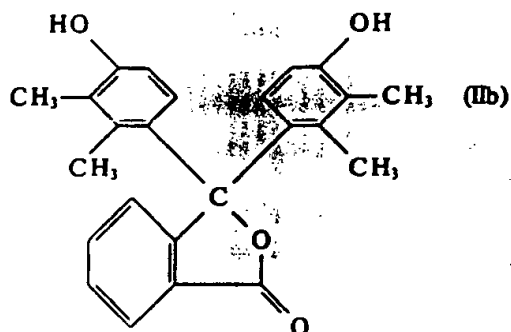
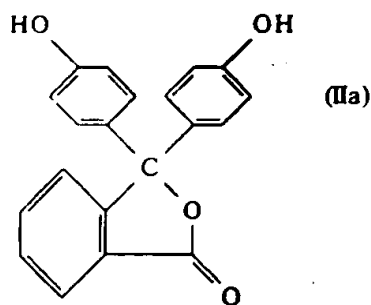


in welcher  $Z$  für einen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen steht, der einen oder mehrere aromatische Kerne enthalten kann, substituiert sein kann und aliphatische Reste oder andere cycloaliphatische Reste als die der Formel (I) oder Reste (II) oder Heteroatome als Brückenglieder enthalten kann.

Bevorzugte Bisphenol-Verbindungen der Formel (I) sind



Bevorzugte Bisphenole der Formel (II) sind



Geeignete andere Bisphenole der Formel (III) sind beispielsweise

30 Hydrochinon,  
Resorcin,  
Dihydroxybiphenyle,  
Bis-(hydroxyphenyl)-alkane,  
Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane,  
35 Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide,  
Bis-(hydroxyphenyl)-ether,  
Bis-(hydroxyphenyl)-ketone,  
Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone,  
Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide,  
40  $\alpha,\alpha'$ -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole  
sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Verbindungen.

45 Diese und weitere geeignete andere Diphenole (III) sind z. B. in den US-PS 30 28 365, 29 99 835, 31 48 172, 32 75 601, 29 91 273, 32 71 367, 30 62 781, 29 70 131 und 29 99 846, in den deutschen Offenlegungsschriften 15 70 703, 20 63 050, 20 63 052, 2 21 10 956, der französischen Patentschrift 15 61 518 und in der Monographie "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964", beschrieben.

Bevorzugte andere Diphenole sind beispielsweise:

50 4,4'-Dihydroxybiphenyl,  
2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan,  
2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan,  
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan,  
 $\alpha,\alpha'$ -Bis-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,  
2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan,  
55 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan,  
Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan,  
2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan,  
Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-sulfon,  
2,4-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan,  
60 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-cyclohexan,  
 $\alpha,\alpha'$ -Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,  
2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan und  
2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

65 Besonders bevorzugte Diphenole der Formel (III) sind beispielsweise:

2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan,  
2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan,

2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan,  
2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan und  
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

Insbesondere ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan bevorzugt.

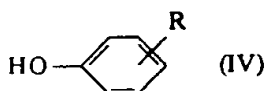
Die hochmolekularen Co-Polycarbonate aus den Diphenolen der Formeln (I), (II) und (III) können nach den bekannten Polycarbonatherstellungsverfahren hergestellt werden. Dabei können die verschiedenen Diphenole sowohl statistisch als auch blockweise miteinander verknüpft sein.

Die Polycarbonate können in an sich bekannter Weise verzweigt sein. Wenn Verzweigung gewünscht wird, kann sie in bekannter Weise durch Einkondensieren geringer Mengen, vorzugsweise Mengen zwischen 0,05 und 2,0 Mol-% (bezogen auf eingesetzte Diphenole), an drei- oder mehr als difunktionellen Verbindungen, insbesondere solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen Hydroxylgruppen erreicht werden. Einige Verzweiger mit drei oder mehr als drei phenolischen Hydroxylgruppen sind

Phloroglucin,  
4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,  
4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan,  
1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol,  
1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan,  
Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan,  
2,2-Bis-(4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl)-propan,  
2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol,  
2,6-Bis-(2-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methylphenol,  
2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan,  
Hexa-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenyl)-ortho-terephthalsäureester,  
Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan,  
Tetra-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenoxy)-methan und  
1,4-Bis-((4'-4''-dihydroxytriphenyl)-methyl)-benzol.

Einige der sonstigen dreifunktionellen Verbindungen sind 2,4-Dihydroxybenzoesäure, Trimesinsäure, Cyanurchlorid und 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

Als Kettenabbrecher zur an sich bekannten Regelung des Molekulargewichts der Co-Polycarbonate dienen monofunktionelle Verbindungen in üblichen Konzentrationen. Geeignete Verbindungen sind z. B. Phenol, tert.-Butylphenole oder andere Alkyl-C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-substituierte Phenole. Zur Regelung des Molekulargewichts sind insbesondere kleine Mengen Phenole der Formel (IV) geeignet



worin R einen verzweigten C<sub>8</sub>- und/oder C<sub>9</sub>-Alkylrest darstellt. Bevorzugt ist im Alkylrest R der Anteil an CH<sub>3</sub>-Protonen zwischen 47 und 89% und der Anteil der CH- und CH<sub>2</sub>-Protonen zwischen 53 und 11%; ebenfalls bevorzugt ist R in o- und/oder p-Stellung zur OH-Gruppe, und besonders bevorzugt die obere Grenze des ortho-Anteils 20%. Die Kettenabbrecher werden im allgemeinen in Mengen von 0,5 bis 10, bevorzugt 1,5 bis 8 Mol-%, bezogen auf eingesetzte Diphenole, eingesetzt.

Die Co-Polycarbonate können vorzugsweise nach dem Phasengrenzflächenverfahren (vgl. H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Vol. IX, Seiten 33 ff., Interscience Publ., 1964) in an sich bekannter Weise hergestellt werden. Hierbei werden die Diphenole der Formeln (I), (II) und (III) mit den angegebenen Gewichtsteilen in wäßrig alkalischer Phase gelöst. Zur Regulierung des Molekulargewichtes können Kettenabbrecher z. B. der Formel (IV) zugegeben werden. Dann wird in Gegenwart einer inerten, vorzugsweise Polycarbonat lösenden, organischen Phase mit Phosgen nach der Methode der Phasengrenzflächenkondensation umgesetzt. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen 0°C und 40°C.

Die gegebenenfalls mitverwendeten Verzweiger (bevorzugt 0,05 bis 2 Mol-%) können entweder mit den Diphenolen in der wäßrig alkalischen Phase vorgelegt werden oder in dem organischen Lösungsmittel gelöst vor der Phosgenierung zugegeben werden.

Neben den Diphenolen der Formeln (I), (II) und (III) können auch deren Mono- und/oder Bis-chlorkohlensäureester mitverwendet werden, wobei diese in organischen Lösungsmitteln gelöst zugegeben werden. Die Menge an Kettenabbrechern sowie an Verzweigern richtet sich dann nach der molaren Menge von Diphenolat-Resten entsprechend Formeln (I), (II) und (III), bei Mitverwendung von Chlorkohlensäureestern kann die Phosgenmenge in bekannter Weise entsprechend reduziert werden.

Geeignete organische Lösungsmittel für die Kettenabbrecher sowie gegebenenfalls für die Verzweiger und die Chlorkohlensäureester sind beispielsweise Methylenchlorid, Chlorbenzol, Aceton, Acetonitril sowie Mischungen dieser Lösungsmittel, insbesondere Mischungen aus Methylenchlorid und Chlorbenzol. Gegebenenfalls können die verwendeten Kettenabbrecher und Verzweiger im gleichen Solvens gelöst werden.

Als organische Phase für die Phasengrenzflächenpolykondensation dient beispielsweise Methylenchlorid, Chlorbenzol sowie Mischungen aus Methylenchlorid und Chlorbenzol.

Als wäßrige alkalische Phase dient beispielsweise wäßrige NaOH-Lösung.

Die Herstellung der Co-Polycarbonate nach dem Phasengrenzflächenverfahren kann in üblicher Weise durch

Katalysatoren wie tertiäre Amine, insbesondere tertiäre aliphatische Amine wie Tributylamin oder Triethylamin katalysiert werden; die Katalysatoren können in Mengen von 0,05 bis 10 Mol-%, bezogen auf Mole, an eingesetzten Diphenolen eingesetzt werden. Die Katalysatoren können vor Beginn der Phosgenierung oder während oder auch nach der Phosgenierung zugesetzt werden.

Die Co-Polycarbonate können auch nach dem bekannten Verfahren in homogener Phase, dem sogenannten "Pyridinverfahren" sowie nach dem bekannten Schmelzumesterungsverfahren unter Verwendung von beispielsweise Diphenylcarbonat anstelle von Phosgen hergestellt werden.

Die Co-Polycarbonate haben bevorzugt Molekulargewichte  $M_w$  (Gewichtsmittel, ermittelt durch Gelchromatographie nach vorheriger Eichung) von mindestens 10 000, besonders bevorzugt von 10 000 bis 200 000 und insbesondere von 20 000 bis 80 000. Sie können linear oder verzweigt sein, sie sind Copolycarbonate auf Basis der Diphenole der Formeln (I), (II) und (III).

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Herstellung der Copolycarbonate auf Basis der Diphenole der Formel (I), (II) und (III) in den genannten Gewichtsteilen nach dem Phasengrenzflächenverfahren.

Die erfindungsgemäßen Copolycarbonate sind wärmeformbeständig und für eine Reihe von Gasen recht gut permeabel. Sie sind weiterhin UV-stabil und haben eine gute Flammfestigkeit.

Aus ihnen können Formteile, wie z. B. Fasern, Folien, Filamente und dreidimensionale Formteile, hergestellt werden. Bevorzugt werden aus den Copolycarbonaten Spritzgußartikel, Extrusionsartikel und insbesondere Folien einer Dicke zwischen 5 und 2000  $\mu\text{m}$  hergestellt.

Die Herstellung von Filmen aus den genannten Co-Polycarbonaten kann nach üblichen Techniken erfolgen, beispielsweise durch Vergießen der einzelnen Polymerlösung, wobei als Lösungsmittel bevorzugt Mischungen aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CHCl}_3$  verwendet werden. Als Gießmaschine kann sowohl eine Trommel- als auch eine Bandgießmaschine verwendet werden. Eine weitere Möglichkeit der Filmherstellung besteht in der Extrusion, wobei die Polymere aufgeschmolzen und die Schmelze durch eine Düse ausgedrückt wird.

Es können auch Verbundfolien mit anderen Polymeren hergestellt werden. Die Herstellung der Kunststoffverbundfolien kann auf verschiedene Weise erfolgen. Voraussetzung ist, daß sie eine Verbundhaftung besitzen, die die beispielsweise bei der Thermoverformung der Verbundfolien auftretenden Scherspannungen aushält. Unter Thermoverformung von Folien ist die Herstellung von Formkörpern aus Folien zu verstehen, wobei die zu verformende Kunststoffolie auf Temperaturen über den Erweichungspunkt des jeweiligen Kunststoffes erwärmt wird und mit Hilfe von Vakuum oder Druckluft auf einen entsprechenden Formling aufgezogen wird, wobei die im vorliegenden Fall im allgemeinen Temperaturen zwischen 180°C und 370°C erforderlich sind.

Eine besonders gute Verbundhaftung wird durch Verwendung geeigneter Kleber auf Polyurethanbasis erreicht, wobei insbesondere thermisch stabile Kleber eingesetzt werden, die während der Thermoverformung infolge Vernetzung eine optimale Stabilität erreichen.

Die Folien können auch nach dem Kaltstreckverfahren hergestellt werden.

Das Kaltstreckverfahren entspricht dem von der Metallblech- und Karton verarbeitenden Industrie bekannten Formgebungsverfahren durch Tiefziehen. Hierbei wird durch einen Zieh-Stempel die Verbundfolie mit großer Geschwindigkeit in eine entsprechende Form gepreßt, wie es in den Abb. 15 bis 18 schematisch dargestellt ist. Dieses Verfahren ist besonders dann wirtschaftlich, wenn einfache geometrische Behälter geformt werden.

Bevorzugte elektronische Bauteile, für die gemäß vorliegender Erfindung Behälter hergestellt werden, sind beispielsweise Kondensatoren, Spulen, Gleichrichter, Thermofühler, komplexe Baueinheiten wie Hochspannungskaskaden und Verstärkerschaltungen.

Man kann die Folien auch aus Lösungen herstellen.

Dabei vergießt man eine konzentrierte Lösung des Polymeren in einem geeigneten Lösungsmittel auf eine ebene Unterlage, verdampft das Lösungsmittel und hebt die gebildete Folie von der Unterlage ab. Die Folien können in an sich bekannter Weise bei Temperaturen zwischen Zimmertemperatur und dem Erweichungspunkt der Folien, gegebenenfalls auch über diese Temperatur hinaus, soweit die Viskosität des Polymeren noch nicht zu stark erniedrigt ist, auf bekannten Vorrichtungen verstreckt werden.

Den Co-Polycarbonaten können vor oder während der Herstellung der Formteile übliche Additive wie Alterungsschutzmittel, Verstärkungsstoffe, Flammenschutzmittel oder UV-Stabilisatoren hinzugegeben werden.

## Beispiele

### 1. Herstellung des Bisphenols (Ia)

In einem 1-l-Rundkolben mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr werden 7,5 Mol (705 g) Phenol und 0,15 Mol (30,3 g) Dodecylthiol vorgelegt und bei 28 bis 30°C mit trockenem HCl-Gas gesättigt. Zu dieser Lösung werden innerhalb von 3 Stunden eine Lösung von 1,5 Mol (210 g) Dihydroisophoron (3,3,5-Trimethylcyclohexan-1-on) und 1,5 Mol (151 g) Phenol zugetropft, wobei weiterhin HCl-Gas durch die Reaktionslösung zugeleitet wird. Nach beendeter Zugabe leitet man für weitere 5 Stunden HCl-Gas ein. Man läßt 8 Stunden bei Zimmertemperatur nachreagieren. Anschließend wird das überschüssige Phenol durch Wasserdampfdestillation entfernt. Der verbleibende Rückstand wird zweimal mit Petrolether (60–90) und einmal mit Methylenchlorid heiß extrahiert und abfiltriert.

Ausbeute: 370 g.

Schmelzpunkt: 205 bis 207°C.

### 2. Herstellung von Co-Polycarbonaten

#### A) Nicht erfindungsgemäß

## Substanz 1a

In einem Reaktor werden 3523,9 g (11 Mol) Bisphenol der Formel (IIa) 528 g (12 Mol) NaOH und 15,1 ml (1 Mol-%) N-Ethylpiperidin in 55,7 kg Wasser gelöst. Es werden 18,71 kg Methylenchlorid, 15,57 kg Chlorbenzol und 15,528 g (1,5 Mol-%) Phenol zugegeben. Dann wird Phosgen eingeleitet, wobei der pH-Wert der wäßrigen Phase durch Zutropfen von 45%iger NaOH auf pH 7–8 gehalten wird. Die Reaktion ist beendet, wenn die wäßrige Phase kein Bisphenol der Formel (IIa) mehr enthält. Insgesamt werden ca. 2938 g (29,7 Mol) Phosgen eingeleitet. Nach Beendigung der Einleitens werden weitere 15,1 ml N-Ethylpiperidin zugegeben und 45 Minuten bei pH 7–8 nachgerührt. Die Reaktionstemperatur betrug 20–25°C. Die Phasen werden anschließend getrennt, die organische Phase mit Phosphorsäure gewaschen und anschließend mit Wasser elektrolytfrei gewaschen; relative Viskosität, gemeinsam in 52 g/l Polymer in Methylenchlorid bei 25°C, von 1293.

## Substanz 1b

In einem Reaktor werden 1483,9 g (6,5 Mol) Bisphenol A, 1121,2 g (3,5 Mol) Bisphenol der Formel (IIa) 1067 g (12 Mol) 45%ige NaOH und 13,75 ml (1 Mol-%) N-Ethylpiperidin in 50,63 kg Wasser gelöst. Es werden 35,34 kg Methylenchlorid und 18,822 g (2 Mol-%) Phenol zugegeben. Dann wird Phosgen eingeleitet, wobei der pH-Wert der wäßrigen Phase durch Zutropfen von 45%iger NaOH auf pH 7–8 gehalten wird. Die Reaktion ist beendet, wenn die wäßrige Phase keine Bisphenole mehr enthält. Insgesamt werden ca. 2671 g (27 Mol) Phosgen eingeleitet. Nach Beendigung des Einleitens werden weitere 13,75 ml N-Ethylpiperidin zugegeben und 45 Minuten bei pH 7–8 nachgerührt. Die Reaktionstemperatur betrug 20–25°C. Die Phasen werden anschließend getrennt, die organische Phase mit Phosphorsäure gewaschen und anschließend mit Wasser elektrolytfrei gewaschen; relative Viskosität = 1,266.

## Substanz 1c

In einem Reaktor werden 684,9 g (3 Mol) Bisphenol A, 2242,5 g (7 Mol) Bisphenol der Formel (IIa) 480 g (12 Mol) NaOH und 13,75 ml (1 Mol-%) N-Ethylpiperidin in 50,63 kg Wasser gelöst. Es werden 39,31 kg Methylenchlorid und 16,94 g (1,8 Mol-%) Phenol zugegeben. Dann wird Phosgen eingeleitet, wobei der pH-Wert der wäßrigen Phase durch Zutropfen von 45%iger NaOH auf pH 7–8 gehalten wird. Die Reaktion ist beendet, wenn die wäßrige Phase keine Bisphenole mehr enthält. Insgesamt werden ca. 2671 g (27 Mol) Phosgen eingeleitet. Nach Beendigung des Einleitens werden weitere 13,75 ml N-Ethylpiperidin zugegeben und 45 Minuten bei pH 7–8 nachgerührt. Die Reaktionstemperatur betrug 20–25°C. Die Phasen werden anschließend getrennt, die organische Phase mit Phosphorsäure gewaschen und anschließend mit Wasser elektrolytfrei gewaschen; relative Viskosität = 1,28.

## B) Erfindungsgemäß

## Substanz 1d

In einem Kolben werden 15,5 g (50 mMol) Bisphenol der Formel (Ia), 16 g (50 mMol) Bisphenol der Formel (IIa), 4,8 g (120 mMol-%) NaOH und 0,15 ml (1 Mol-%) N-Ethylpiperidin in 506 g Wasser gelöst. Es werden 230 ml Methylenchlorid und 141 mg (1,5 Mol-%) Phenol zugegeben. Dann wird Phosgen eingeleitet, wobei der pH-Wert der wäßrigen Phase durch Zutropfen von 45%iger NaOH auf pH 7–8 gehalten wird. Die Reaktion ist beendet, wenn die wäßrige Phase keine Bisphenole mehr enthält. Insgesamt werden ca. 26,7 g (270 Mol) Phosgen eingeleitet. Nach Beendigung des Einleitens werden weitere 0,15 ml N-Ethylpiperidin zugegeben und 45 Minuten bei pH 7–8 nachgerührt. Die Reaktionstemperatur betrug 20–25°C. Die Phasen werden anschließend getrennt, die organische Phase mit Phosphorsäure gewaschen und anschließend mit Wasser elektrolytfrei gewaschen; relative Viskosität = 1,205.

## 3. Herstellung der Folien

Von den Substanzen 1a–1d wurden jeweils Folien hergestellt, in dem die Substanzen in Methylenchlorid gelöst wurden, die Lösung aufkonzentriert wurde und aus der eingedickten Lösung auf einer Folienziehbank ein Film hergestellt wurde.

## 4. Bestimmung der Gasdurchlässigkeit

Der Durchgang eines Gases durch eine dichte Polymermembran wird durch einen Lösungs-Diffusionsvorgang beschrieben. Die kennzeichnende Konstante für diesen Prozeß ist der Permeationskoeffizient P, der angibt, welches Gasvolumen V bei gegebener Druckdifferenz  $\Delta p$  in einer bestimmten Zeit t durch eine Folie bekannter Fläche F und Dicke d hindurchtritt. Für den stationären Zustand läßt sich aus den Differentialgleichungen des Permeationsvorgangs ableiten:

$$P = \frac{V \cdot d}{F \cdot t \cdot \Delta p} \quad (1)$$



Darüber hinaus ist die Permeation abhängig von der Temperatur und der Gasfeuchte.

Die Meßanordnung besteht aus einem thermostatisierten Zwei-Kammer-System. Die eine Kammer ist für die Aufnahme des Permeats ausgelegt. Die Kammern sind durch die zu messende Polymermembran getrennt.

Vor der Gasvorgabe werden beide Kammern auf 0,001 mbar evakuiert und die Vorgabekammer dann mit Gas gefüllt. Das permeierte Gas — inerte Gase — bewirkt dann in der Permeatkammer bei konstantem Volumen einen Druckanstieg, der mit einem Druckaufnehmer — Baratron der Firma MKS — in Abhängigkeit von der Zeit bis in den stationären Gasdurchgang registriert wird. Hieraus wird  $V$  bei NTP nach (1) errechnet,  $t$  ist bekannt. Die vorgegebene Druckdifferenz unter Berücksichtigung des äußeren Luftdruckes  $\Delta p$  wird jeweils auf 100 Kilo-Pascal eingestellt. Die Membranfläche  $F$  ist bekannt. Die Membrandicke  $d$  wird mittels Mikrometerschraube als Mittel aus 10 unabhängigen, über die Membranfläche verteilten Dickenmessungen ermittelt.

Aus diesen Größen ist der Permeationskoeffizient  $P$  nach (1) zu bestimmen in der Dimension

$$\left[ \frac{\text{cm}^3 (\text{NTP}) \cdot \text{mm}}{\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot 10^5 \text{ Pa}} \right]$$

wobei auf einer Membrandicke von 1 mm bezogen ist.

Weitere Meßparameter sind:

Temperatur  $25 \pm 1^\circ \text{C}$ ,

rel. Gasfeuchte 0%.

Ergebnisse der Permeationskoeffizienten für die Folien zeigt die nachfolgende Tabelle:

Substanz	Kommentar	P(N <sub>2</sub> )	P(O <sub>2</sub> )	P(CO <sub>2</sub> )	Dicke der Folie in $\mu\text{m}$
1a	Vergleich	14,9	73,2	444,8	87,9
1b	Vergleich	20,1	68,2	512,1	121,9
1c	Vergleich	15,7	84,3	536,1	85,7
1d	erfindungsgemäß	50,4	259,4	1612,7	159,8

#### 5. Beurteilung der Wärmeformbeständigkeit

Die Wärmeformbeständigkeit wurde durch die Formstabilität des jeweiligen Co-Polycarbonats bei  $245^\circ \text{C}$  unter mechanischer Belastung beurteilt. Als Maß für eine gute Wärmeformbeständigkeit kann zum Beispiel ein hoher Schubmodul bei einer hohen Temperatur herangezogen werden. Solange der Schubmodul höher als 40 MPa ist, sind die Formteile in der Regel noch recht stabil und zerfließen nicht.

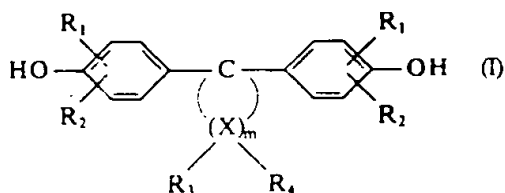
#### Beurteilung der Substanzen 1a bis 1d

Substanz	Bemerkung	Wärmeformbeständigkeit bei $245^\circ \text{C}$
1a	Vergleich	ja
1b	Vergleich	nein
1c	Vergleich	nein
1d	erfindungsgemäß	ja

#### Patentansprüche

##### 1. Copolycarbonate auf Basis von

a) 5 bis 90 Gewichtsteilen Bisphenol der Formel (I)



worin

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom, C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>–C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub>-Aryl, bevorzugt Phenyl, C<sub>7</sub>–C<sub>12</sub>-Aralkyl, bevorzugt Phenyl-C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkyl,

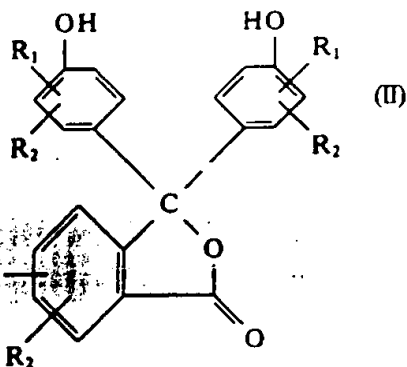
insbesondere Benzyl, und  $C_1-C_7$ -Alkoxy, bevorzugt Methoxy,

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5,

$R_3$  und  $R_4$  für jedes X individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1-C_6$ -Alkyl und X Kohlenstoff bedeuten,

mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom X wenigstens einer der Substituenten  $R_3$  oder  $R_4$ ,  
bevorzugt beide gleichzeitig, Alkyl bedeuten,

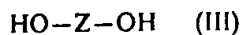
b) 1 bis 90 Gewichtsteilen Bisphenol der Formel (II)



worin

$R_1$  und  $R_2$  die gleiche Bedeutung wie in Formel (I) haben, bevorzugt für Wasserstoff stehen, und

c) 0 bis 30 Gewichtsteilen anderer bekannter Bisphenole der allgemeinen Formel (III)



in welcher Z für einen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen steht, der einen oder mehrere aromatische Kerne enthalten kann, substituiert sein kann und aliphatische Reste oder andere cycloaliphatische Reste als die der Formel (I) oder Reste (II) oder Heteroatome als Brückenglieder enthalten kann.

2. Formteile, Folien, Fasern, Verbundfolien, die Co-Polycarbonate nach Anspruch 1 enthalten.